Elektrochemie

Elektrochemie is de tak van de elektriciteit die zich bezig houdt met de wederzijdse omzetting van elektrische energie in chemische energie. Zeer belangrijk, want zonder elektrochemie zouden er geen accu's, batterijen en knoopcellen bestaan en zou de wereld er heel anders uitzien. In dit artikel komen begrippen zoals de Volta-cel, de wetten van Faraday, de elektrochemische cel, de accumulator, de loodaccu, elektrolyse, galvanisatie, galvanostegie en eloxeren aan de orde.

Auteur: Jos Verstraten, Landgraaf, Nederland
Email: josverstraten@live.nl
Publicatiedatum: 22-12-2017

Wat is elektrochemie?

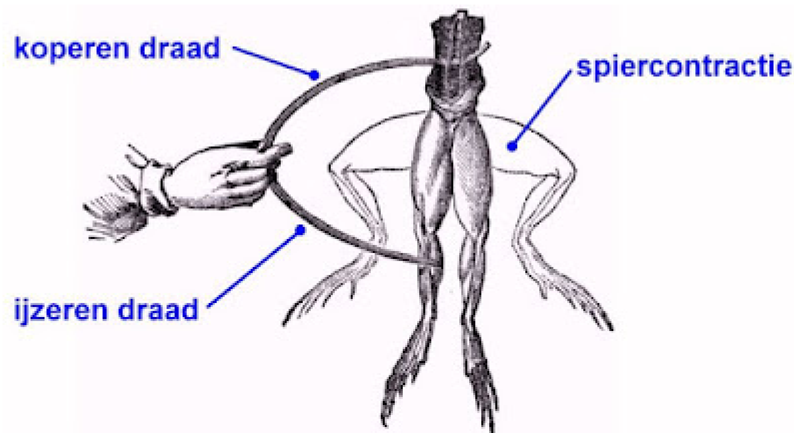
Van chemische naar elektrische energie en vice versa
De elektrochemie houdt zich bezig met twee verschijnselen. Op de eerste plaats de omzetting van chemische energie in elektrische, processen die aan de basis staan van accumulatoren en batterijen. Daarnaast de omzetting van elektrische energie in chemische, samen te vatten onder de termen elektrolyse en galvanotechniek. Met deze technieken is het mogelijk waterige oplossingen van zouten te ontleden in hun atomen, maar ook een stuk metaal te voorzien van een dunne laag van een ander metaal. Vooral dat laatste procedé kent tal van toepassingen, heel veel gouden sieraden zijn eigenlijk gemaakt van zilver, waarop een heel dun laagje goud is aangebracht. Ook in de elektronica wordt veel gebruik gemaakt van galvaniseren. Koperen printen worden galvanisch voorzien van een dun laagje tin om de soldeerbaarheid te verhogen. De edge-connectoren van printen worden op dezelfde manier voorzien van een dun laagje goud. Hetzelfde gebeurt met de contacten van het betere soort relais en schakelaars. Kortom, de elektrochemie heeft tal van onvermoede toepassingen.

Historische ontwikkeling

Elektriciteit en chemie
Dat elektriciteit en chemie van alles en nog wat met elkaar te maken hebben was al heel vroeg in de geschiedenis duidelijk. Men wist uit ervaring dat elektriciteit in staat is spieren te laten samentrekken. Een van de primitiefste manieren om de aanwezigheid van elektriciteit te detecteren was gebruik te maken van de grote spier in de poot van een vers geslachte kikker. Als men de twee uiteinden van deze spier via geleidende draden verbond met twee punten, waartussen men de aanwezigheid van elektriciteit vermoedde en de spier trok samen, dan wist men dat het vermoeden juist was.

Luigi Galvani
Uit experimenten bleek echter ook dat kikkerspieren konden samentrekken zonder dat er sprake was van externe elektriciteit. Een van de eerste onderzoekers die een fundamenteel onderzoek naar deze verbanden heeft ingesteld, was de Italiaan Luigi Galvani. Een van zijn beroemdste proeven was het kikkerexperiment. Als u, zoals geschetst in onderstaande figuur, de twee uiteinden van een kikkerspier verbindt met twee draden die uit verschillende metalen

zijn gemaakt en u verbindt die twee draden met elkaar, dan zult u vaststellen dat de spier krachtig samentrekt.
Galvani trok hieruit de terechte conclusie dat in het gesloten systeem koper, ijzer en spier op de een of andere manier elektriciteit aanwezig was. Galvani was echter nog te zeer een man van zijn tijd om hieruit echte wetenschappelijke conclusies te trekken. Hij dacht dat de oorzaak van het verschijnsel *'dierlijke elektriciteit'* was en was er zelfs een tijdje van overtuigd dat hij de *'universele levenskracht'* had ontdekt.



Het beroemde experiment van Galvani dat aan de basis staat van de elektrochemie. (© Wikimedia Commons)

Allessandro Volta
Zijn landgenoot Allessandro Volta trok wél de juiste wetenschappelijke conclusie. Volgens hem was de spier niets meer dan het instrument waarmee de aanwezigheid van elektriciteit werd vastgesteld. De elektriciteit was het gevolg van het feit dat twee verschillende metalen in contact met elkaar werden gebracht. Immers, als men het experiment van Galvani uitvoerde met twee draden uit hetzelfde metaal gebeurde er helemaal niets. Volta ging experimenteel aan de slag met zijn visie en ontdekte al snel dat er helemaal geen dierlijk materiaal noodzakelijk was om elektriciteit te produceren. Als hij twee geleiders uit verschillend metaal in een geleidende oplossing bracht, dan ontstond er tussen de twee geleiders een spanningsverschil. Op deze manier was Volta in staat de eerste primitieve batterij te maken die door het leven gaat onder de naam *'Volta-cel'*, ook wel *'zuil van Volta'* genoemd.

De Volta-cel
De Volta-cel bestond uit een glazen vat, gevuld met een verdunde oplossing van zwavelzuur. In dit vat werden een koperen en een zinken plaat opgehangen. Volta kon aantonen dat tussen de twee platen een spanning van ongeveer 1,1 V ontstond. Volta kon bovendien bewijzen dat zijn zuil niet alleen elektrische spanning genereerde, maar dat het ook mogelijk was er een elektrische stroom uit te trekken. Dat stelde de wetenschappers van die tijd voor een groot probleem. Het begrip *'elektron'* was nog onbekend, maar men wist wel dat elektrische stroom uit *'iets'* moest bestaan. Dat *'iets'* moest dus ook door de geleidende oplossing van de Volta-zuil vloeien. Het zou nog heel lang duren voor dit verschijnsel wetenschappelijk verklaard kon worden.

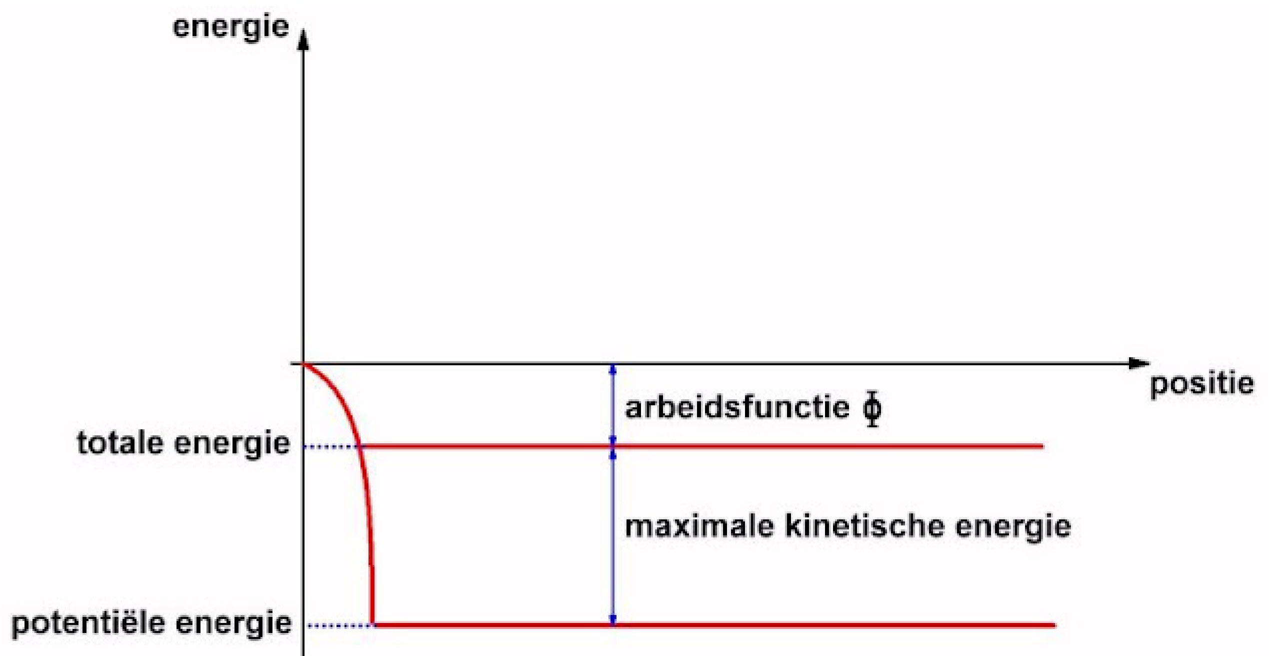
Het principe van de elektrische cel

De bouw van de materie
Om het principe van de elektrische cel te doorgronden was het noodzakelijk dat de wetenschap iets meer zicht kreeg op de bouw van de materie. Toen men eenmaal zo ver was dat men wist dat stoffen bestaan uit moleculen en atomen en dat deze atomen een positieve kern hebben en een negatieve lading rond die kern opgeslagen in elektronen, kon men aan de slag om de door Volta en tijdgenoten experimenteel aangetoonde verschijnselen te

verklaren.

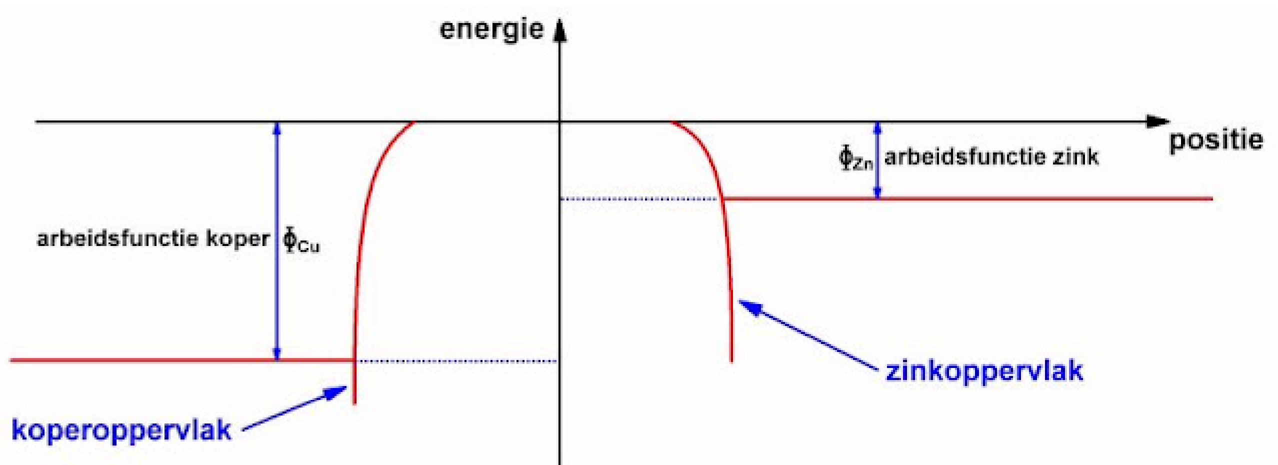
Elektrolytische dissociatie
In 1884 toonde de Zweedse scheikundige Svante Arrhenius aan dat als men bepaalde chemische stoffen oplost in water deze oplossing de elektrische stroom kan geleiden. Dergelijke stoffen werden *'elektrolyten'* genoemd, een woord dat uit Griekse begrippen is samengesteld en vrij vertaald kan worden als 'vloeibare stoffen met elektrische eigenschappen'. Arrhenius vermoedde dat deze geleiding ontstond doordat de atomen van de stof zich splitsten in afzonderlijke positieve en negatieve delen, die zich vrij door de vloeistof kunnen verplaatsen. Deze geladen deeltjes werden *'ionen'* genoemd. Omdat een atoom op zich elektrisch neutraal is, was het duidelijk dat de lading van alle positieve ionen in de vloeistof precies gelijk moest zijn aan de lading van alle negatieve ionen in de vloeistof, zodat het geheel toch elektrisch neutraal bleef.
Het verschijnsel dat stoffen, die op zich absoluut geen geleiders van elektriciteit zijn, dit wél gaan doen als zij opgelost worden in water, werd door Arrhenius *'elektrolytische dissociatie'* genoemd.

Gedrag van vrije elektronen in metalen
Een tweede verschijnsel dat verklaard moet worden is hoe elektronen zich in metalen gedragen. Als u de vorige artikelen uit deze serie hebt gelezen weet u hoe elektronen in geleidende stoffen, zoals een blok metaal, vrij van atoom naar atoom kunnen bewegen. Men spreekt dan ook van *'vrije elektronen'*. Een vrij elektron springt als het ware van atoom naar atoom en vormt dus een spoor van positieve ionen. Dat zijn atomen die een elektron kwijt zijn en daardoor positief geladen worden. Deze *'gaten'* worden weer opgevuld door andere vrije elektronen, zodat het blok metaal op zich elektrisch neutraal is.
Beweging is echter een vorm van energie. De bewegende vrije elektronen in de geleider hebben dus een bepaalde kinetische bewegingsenergie. De grootte van deze energie is afhankelijk van de eigenschappen van de geleider. Energetische elektronen hebben in principe de mogelijkheid om volledig uit een atoomverband te ontsnappen. De kinetische energie van vrije elektronen in een metaal is echter te klein om de elektronen de mogelijkheid te geven uit het metaal te ontsnappen. Het brok metaal vormt als het ware een gevangenis voor de vrije elektronen, waaruit geen ontsnappen mogelijk is. Dat kan alleen als er op de een of andere manier extra energie aan de vrije elektronen zou worden aangeboden of als de noodzakelijke energie om uit te treden op de een of andere manier lager wordt. In een karakteristiek metaal is het tekort aan energie om te kunnen ontsnappen vrij klein, maar een paar elektronVolt (eV). Toch blijven de vrije elektronen in het metaal, omdat er geen mogelijkheid aanwezig is om deze extra energie te verwerven. Deze 'uittreed-energie' wordt in de natuurkunde aangeduid met de term 'arbeidsfunctie' of 'drempel potentiaal' en voorgesteld door de Griekse letter Φ. In onderstaande figuur is een grafische voorstelling gegeven van de energie van een vrij elektron in een brok metaal. Hieruit blijkt duidelijk dat deze energie naar nul streeft als het de rand van het metaal nadert.



De energie van een vrij elektron in functie van de positie ten opzichte van de rand van het metaal. (© 2017 Jos Verstraten)

Het Seebeck verschijnsel
Het feit dat de vrije elektronen in verschillende metalen verschillende energieën hebben heeft zeer verstrekkende gevolgen. Stel dat u twee metalen zeer star aan elkaar bevestigt, bijvoorbeeld zink en koper. Beide metalen hebben verschillende waarden van Φ, met als gevolg dat er een energieverschil optreedt waar de atomen van het zink en de atomen van het koper elkaar raken. Dit wordt verduidelijkt aan de hand van onderstaande figuur.

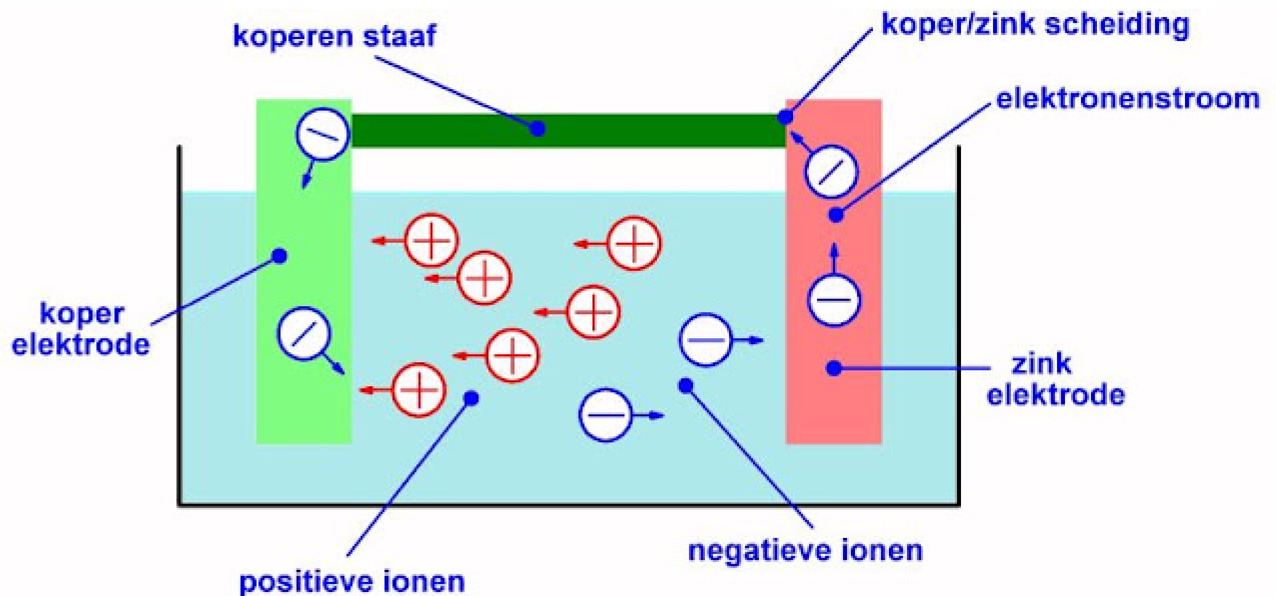


Het Seebeck verschijnsel ontstaat door het verschil in energie tussen de vrije elektronen in twee metalen. (© 2017 Jos Verstraten)

Er ontstaat een energieverschil van ongeveer 1 eV, met als gevolg dat de vrije elektronen in het zink nu gemakkelijker uit het zinkverband kunnen ontsnappen en overgaan naar het koperverband. Er ontstaat dus in het grensvlak van beide metalen een elektronenstroom van het zink naar het koper. Een kleine tijd nadat de twee metalen zijn samengevoegd ontstaat er evenwicht in het systeem. Er bestaat dan aan het zinkoppervlak een tekort aan negatieve lading en aan het koperoppervlak een tekort aan positieve lading. Het geheel lijkt dan een beetje op een geladen condensator. Tussen beide metalen ontstaat een ladingsverschil en bijgevolg ook een spanningsverschil.

De cel van Volta
Dank zij het theoretische werk van Arrhenius en de beschreven ontwikkelingen in het denken over vrije elektronen was men in staat de cel van Volta wetenschappelijk te verklaren. Een moderne uitvoering van de cel van Volta bestaat, zie onderstaande figuur, uit een

elektrolytisch bad gevuld met verdund zwavelzuur, waarin een koperen en een zinken plaat worden gedompeld. Deze platen worden de 'elektroden' genoemd.



De samenstelling van een moderne Volta-cel. (© 2017 Jos Verstraten)

Verklaring van de werking van de Volta-cel
Stel dat beide platen door middel van een koperen staaf worden verbonden. Er ontstaat dan bij de zinken plaat een punt waar het koper en het zink innig met elkaar verbonden zijn, de *'koper/zink scheiding'*. Zoals beschreven zal dit tot gevolg hebben dat elektronen uit het zink naar het koper kunnen ontsnappen. Via de koperen staaf kunnen deze elektronen zich echter vrijelijk verspreiden over het gehele koperoppervlak, zodat ook dat gedeelte van de koperen plaat dat ondergedompeld is een overschot aan elektronen gaat vertonen. Uiteraard zal de zinken plaat, die is ondergedompeld in de vloeistof een teveel aan positieve ionen gaan vertonen.
Er ontstaat dus een spanningsverschil tussen beide platen. U krijgt nu te maken met de reeds beschreven elektrolytische dissociatie. De atomen van het in het water aanwezige zwavelzuur worden onderworpen aan een spanningsverschil en zullen zich splitsen in positieve ionen en negatieve ionen. De positieve ionen worden echter door de negatieve elektronen in de koperen plaat aangetrokken. De negatieve ionen uit de vloeistof worden aangetrokken door de zinken plaat. De positieve ionen uit de vloeistof verenigen zich weer met de negatieve elektronen in de koperen plaat tot atomen. De positieve ionen nemen dus elektronen op uit de koperen plaat. Hetzelfde gebeurt aan de zinken kant. Hier verenigen de negatieve ionen uit de vloeistof zich met het zink, waarbij de negatieve ionen elektronen afstaan aan de zinken plaat.
Het gevolg is dat het systeem niet in evenwicht komt, er kunnen elektronen door het systeem blijven vloeien, namelijk:

- Van het zink naar het koper op de scheiding tussen beide metalen.
- Van het koper naar de positieve ionen uit de vloeistof.
- Van de negatieve ionen uit de vloeistof naar de zinken plaat.

Dat is de reden dat de cel van Volta niet maar heel eventjes, maar gedurende een vrij lange tijd spanning en stroom blijft produceren.

Perpetuüm mobile?
Het lijkt er op alsof de cel van Volta een echt perpetuüm mobile is. Het magische apparaat waar wetenschappers eeuwen naar gezocht hebben en dat voor eeuwig en altijd energie of beweging zou produceren. Ook Volta dacht een tijdje dat hij zo'n wonderlijk apparaat had uitgevonden. Immers: wie kan ontkennen dat de beschreven elektronenstroom niet voor altijd door de vloeistof en het koper/zink blijft vloeien?
Helaas is dat niet het geval en om dat te kunnen begrijpen is een zijsprong naar de chemie noodzakelijk. Zwavelzuur is een stof waarvan één molecuul (het kleinste deeltje zwavelzuur) bestaat uit zeven atomen:

- Twee waterstof atomen H.
- Een zwavel atoom S
- Vier zuurstof atomen O.

Volgens de afspraken in de chemie kunt u de formule van zwavelzuur dan ook schrijven als H_2S0_4. Nu is het zo dat de vier atomen zuurstof een innige band hebben met het ene zwavel atoom. De twee waterstof atomen zijn veel losser aan het geheel gebonden. Het gevolg is dat, als u zwavelzuur verdunt met water, de waterstof atomen heel gemakkelijk uit het molecuulverband kunnen treden. Als gevolg van de elektrolytische dissociatie zullen de twee waterstof atomen uit het molecuul treden, waarbij echter hun elektronen achter blijven. Het gevolg is dat de reeds beschreven positieve ionen ontstaan, die dus in feite bestaan uit waterstof kernen. De negatieve ionen zijn opgebouwd uit de resterende atomen, dus zuurstof en zwavel. Het gevolg van de elektrolytische dissociatie is dus dat een molecuul zwavelzuur wordt gesplitst in twee positieve waterstof ionen H^+ en een negatief $S0_4^-$ ion.
De positieve waterstof ionen migreren naar de koperen plaat en nemen daar het te veel aan elektronen op. Er ontstaat bijgevolg weer een neutraal waterstof atoom. De koperen plaat dan ook snel vol kleine gasbelletjes zitten, belletjes die bestaan uit zuiver waterstof. De negatieve ionen migreren naar de zinken plaat en geven daar hun te veel aan elektronen af. De $S0_4$-groep zal zich echter onmiddellijk met het zink van de plaat chemisch binden, waarbij zinksulfaat $ZnS0_4$ wordt gevormd. De zinken plaat wordt als het ware 'opgegeten' en zal langzaam maar zeker dunner worden. Het proces van het genereren van spanning gaat dus niet eeuwig door, maar tot alle zwavelzuur is omgezet in enerzijds waterstof en anderzijds zinksulfaat. Op dat moment kunnen er geen ionen meer in de oplossing ontstaan en kunnen er geen elektronen via de beschreven ingewikkelde elektrochemische weg worden overgezet van de koperen naar de zinken plaat. De spanning van het element valt weg en de Volta-cel kan alleen nieuw leven worden ingeblazen door opnieuw zwavelzuur in het water te gieten of door de zinken plaat te vervangen.

Polarisatie
In de praktijk zal de spanning van de cel echter veel eerder wegvallen. Op een bepaald moment sluiten niet alleen de zichtbare, maar ook de talloze onzichtbare microscopisch kleine waterstofgas belletjes de koperen plaat volledig af van het elektrolyt. De koperen plaat wordt dan als het ware geïsoleerd en er kan geen sprake zijn van elektronentransport. Dit verschijnsel noemt men de *'polarisatie'* van de cel.

Conclusie
Hoe valt het te verklaren dat een elektrische cel een spanning opwekt? Als u het naadje van de kous wilt weten, dan komt u er snel achter dat dit een heel ingewikkeld proces is:

- Twee metalen met een verschillende arbeidsfunctie moeten in innig contact worden gebracht.
- Tegelijkertijd moeten beide metalen in een geïsoleerde bak worden opgesteld, waarin een elektrolyt aanwezig is.
- De elektronen die van het ene naar het andere metaal stromen kunnen, dankzij de elektrolytische dissociatie, via het elektrolyt weer terug vloeien van het andere naar het ene metaal.
- De elektronen worden door de vloeistof getransporteerd via ionen, die ontstaan door het uit elkaar vallen van de moleculen van de chemische stof die u in het water hebt opgelost.
- Door het elektronentransport via de ionen zullen deze ionen echter neerslaan op de twee platen.
- Hierbij zullen deze ionen chemische verbindingen aangaan met het metaal van een van de platen (of met beide platen), waardoor nieuwe chemische stoffen ontstaan.
- Hierdoor neemt de concentratie van de oorspronkelijk in het water opgeloste stof langzaam maar zeker af.
- Op een bepaald moment is alle oorspronkelijke stof chemisch omgezet en houdt het elektronentransport via de ionen door de vloeistof op.
- De cel levert dan geen elektrische spanning meer.

De spanningsreeks
Tussen de twee metalen platen ontstaat een spanningsverschil als gevolg van de elektrolytische dissociatie. Proeven hebben aangetoond dat de grootte van deze spanning afhankelijk is van de soort metalen die wordt gebruikt. U kunt dus een tabel opstellen waarin alle metalen gerangschikt worden naar de grootte van de spanning die zij genereren in een Volta-cel. Een dergelijke tabel noemt men de spanningsreeks. Zoals steeds als er sprake is van het definiëren van de grootte van een spanning, moet ergens een referentiepotentiaal gedefinieerd worden. In dit geval wordt hiervoor waterstof genomen, dat gelijk gesteld wordt met een potentiaal van 0 V. De spanningsreeks van de meest bekende metalen en andere stoffen is gegeven in onderstaande figuur. Aan de hand van deze spanningsreeks kunt u eenvoudig berekenen hoe het kwam dat Volta uit zijn zuil een spanning van 1,1 V haalde. De spanning van koper ten opzichte van waterstof bedraagt +0,34 V. De spanning van zink ten opzichte van waterstof bedraagt -0,76 V. U moet beide spanningen maar bij elkaar op te tellen om de spanning te weten die ontstaat in een cel die wordt gevormd uit zink- en koperplaten: 1,1 V. Nu moet wel opgemerkt worden dat ook het soort elektrolyt en de concentratie ervan een bepaalde rol spelen bij de uitgangsspanning die een cel kan afleveren.

Materiaal	Spanning
goud	+1,50 V
platina	+0,86 V
zilver	+0,80 V
kwik	+0,79 V
koolstof	+0,74 V
koper	+0,34 V
bismuth	+0,28 V
antimoon	+0,14 V
waterstof	0,00 V
lood	-0,13 V
tin	-0,14 V
nikkel	-0,23 V
kobalt	-0,29 V
cadmium	-0,40 V
ijzer	-0,44 V
chroom	-0,56 V
zink	-0,76 V
mangaan	-1,10 V
aluminium	-1,67 V
magnesium	-2,40 V
natrium	-2,71 V
kalium	-2,92 V
lithium	-2,96 V

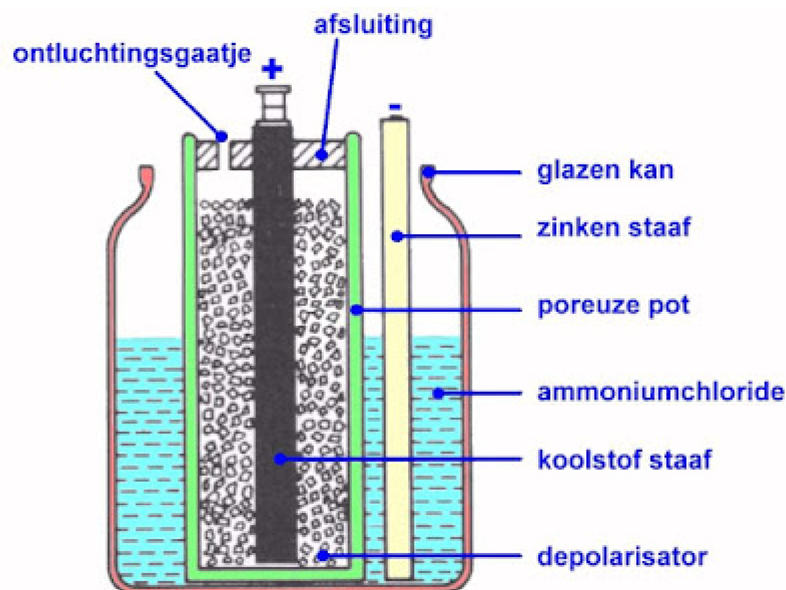
De spanningsreeks van de in cellen en batterijen gebruikte materialen. (© 2017 Jos Verstraten)

Een elektrische cel maken met een zo groot mogelijke uitgangsspanning
Om een elektrische cel met een maximale uitgangsspanning te maken moet u twee metalen kiezen die zo ver mogelijk uit elkaar liggen in de spanningsreeks en een voor deze metalen geschikt elektrolyt kiezen. Maar natuurlijk spelen ook andere factoren, zoals prijs, giftigheid, verkrijgbaarheid en lange termijn stabiliteit een zeer belangrijke rol.
In principe zijn er ontelbare combinaties van platen en elektrolyten mogelijk. Natuurlijk zullen niet alle combinaties praktisch bruikbaar zijn. Het komt er op neer een combinatie te vinden die:

- Goedkoop is.
- Niet te giftige stoffen bevat.
- Betrouwbaar is.
- Een vrij hoge celspanning levert.
- Niet te veel last heeft van polarisatie.
- Geen brandbare of giftige gassen produceert.
- Gemakkelijk en goedkoop te fabriceren is.

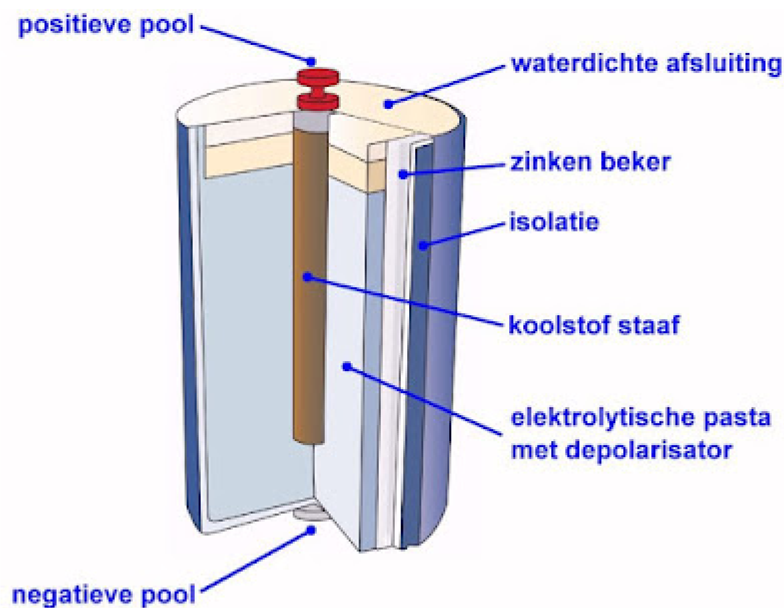
De cel van Volta komt om diverse redenen niet in aanmerking om het etiket *'praktisch bruikbare cel'* opgeplakt te krijgen. Die eer komt toe aan Georges Leclanché.

De cel van Leclanché
Deze Fransman maakte in 1865 een cel, waarvan de samenstelling getekend is in onderstaande figuur. Deze cel gaat sindsdien door het leven onder de naam *'cel van Leclanché'* en deze vormt nu nog steeds de basis van een heleboel goedkope batterijen die u in iedere supermarkt kunt kopen. De cel bestaat uit een glazen pot, die gevuld wordt met een verdunde oplossing van ammoniumchloride (salmiak) als elektrolyt. De ene elektrode wordt gevormd door een zinken staaf, de tweede door een staaf uit koolstof. De koolstof staaf hangt echter niet rechtstreeks in het elektrolyt, maar zit in een poreuze pot, die gevuld is met een mengsel van koolstofpoeder en magnesiumoxide. Deze stoffen gaan het polariseren van de cel tegen. Ook nu wordt op de positieve pool waterstofgas gevormd. Het magnesiumoxide zorgt er echter voor dat dit waterstofgas een chemische reactie aangaat, waardoor het gebonden wordt en de koolstaaf niet met microscopische gasbelletjes kan afsluiten. Uit de spanningsreeks kunt u afleiden dat de cel van Leclanché een spanning afgeeft van 0,74 V + 0,76 V = 1,5 V. De cel van Leclanché werd zeer lang overal toegepast. Het enige nadeel van de cel is dat de depolarisator vrij traag werkt. Als er een grote stroom uit de cel getrokken wordt, zal er zoveel waterstofgas rond de koolstaaf ontstaan, dat het magnesiumoxide niet in staat is dit om te zetten. Vandaar dat de cel dan toch langzaam polariseert, met als gevolg dat de spanning gaat dalen. Als u de cel nadien echter een tijdje niet belast zal het magnesiumoxide zijn werk blijven doen en het gevormde waterstof omzetten. Nadien levert de cel weer zijn volle spanning van 1,5 V.



De eerste uitvoering van de cel van Leclanché. (© 2017 Jos Verstraten)

De moderne Leclanché-cel
Moderne cellen volgens dit oeroude principe worden bijvoorbeeld gebruikt in platte batterijen van 4,5 V en de u maar al te bekende AA- en AAA-cellen van 1,5 V. In de platte batterij zijn drie Leclanché-cellen in serie geschakeld, waaruit de uitgangsspanning van 4,5 V verklaard wordt. Natuurlijk is het vrij onpraktisch om een cel te voorzien van een vloeistof als elektrolyt. U kunt echter ook een waterachtige pasta gebruiken, die de eigenschap heeft niet uit te vloeien. De samenstelling van zo'n moderne cel is getekend in onderstaande figuur. De zinken beker vormt nu zowel de behuizing van de cel als de negatieve pool. Als positieve pool wordt weer een koolstof staaf toegepast. Het elektrolyt wordt gevormd door een salmiak-oplossing te vermengen met bindmiddelen, waar vroeger zaagsel voor werd gebruikt. Op deze manier ontstaat een vrij vaste pasta, die echter toch nog waterig genoeg is om de elektrolytische dissociatie te laten plaatsvinden. Een dergelijke cel wordt *'droog'* genoemd, omdat het elektrolyt aanwezig is onder de vorm van een pasta.



De samenstelling van een moderne 'droge' Leclanché-cel, bekend van de AA- en AAA-batterijtje van 1,5 V. (© 2017 Jos Verstraten)

Net zoals weerstanden en condensatoren kunt u ook elektrische cellen in serie en in parallel schakelen. Dan ontstaat een batterij. Maar om de eigenschappen van die batterijen te kunnen definiëren moet u eerst iets meer weten over de eigenschappen van losse cellen.

Eigenschappen van elektrochemische cellen

De emk of elektromotorische kracht
Emk is de afkorting van 'elektromotorische kracht'. Het is de spanning die de cel levert bij *'open'* keten, dus zonder belasting. Open staat tussen aanhalingstekens omdat een elektrische cel natuurlijk (dat volgt uit het werkingsprincipe) alleen spanning kan afgeven als de kring is gesloten. Anders kan er namelijk geen sprake zijn van het noodzakelijke elektronentransport. Maar de cel wordt natuurlijk belast als u er een voltmeter op aansluit en zelfs deze zeer kleine belasting is groot genoeg om het principe in werking te zetten. De waarde van de emk is afhankelijk van de aard van de twee platen en onafhankelijk van de grootte van de elektroden. De emk gaat dalen als de cel polariseert en is in geringe mate ook afhankelijk van de verzadiging en de temperatuur van het elektrolyt.

De inwendige weerstand
De inwendige weerstand van een cel hangt op de eerste plaats af van het oppervlak van de twee elektroden. Hoe groter deze zijn, hoe lager de inwendige weerstand. De inwendige weerstand gaat dalen als te temperatuur stijgt en is in bepaalde mate ook afhankelijk van de verzadiging van het elektrolyt.

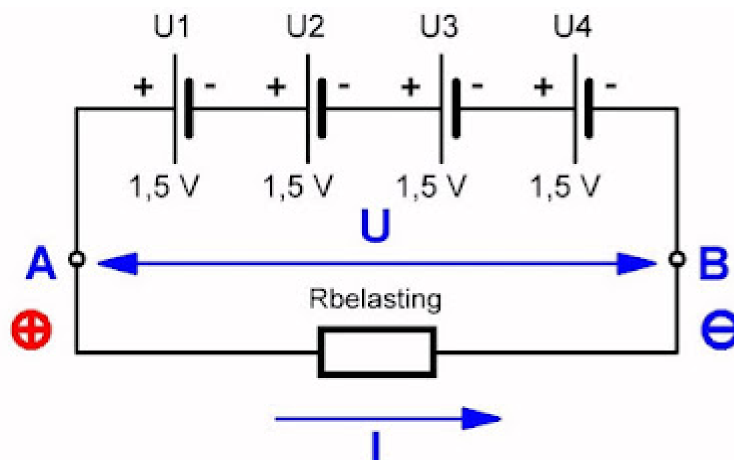
Het regime
Het regime is de maximale stroom die de cel kan leveren zonder dat er polarisatie-verschijnselen optreden. Het regime is voornamelijk afhankelijk van de kenmerken van de toegepaste depolarisator.

De capaciteit
De capaciteit is de hoeveelheid elektriciteit, uitgedrukt in Ampère-uur (Ah) die de cel kan leveren vanaf het moment van de samenstelling tot het moment van volledige uitputting. De capaciteit hangt af van de afmetingen van de platen en van de gebruikte materialen.

Schakelen van elektrochemische cellen

Serie en parallel
U kunt elektrochemische cellen, net zoals weerstanden en condensatoren, in serie of in parallel schakelen. In de meeste gevallen spreekt men dan van een *'batterij'*. Hierdoor worden de eigenschappen beïnvloedt.

Serieschakeling van cellen
Bij de serieschakeling, voorgesteld in onderstaande figuur, wordt de positieve pool van de ene cel verbonden met de negatieve pool van de tweede en zo verder. In de meeste gevallen zult u identieke cellen in serie schakelen, maar theoretisch is dat geen voorwaarde. De serieschakeling levert een totale spanning die wordt voorgesteld door U en een stroom die wordt voorgesteld door I.



Het in serie schakelen van elektrochemische cellen. (© 2018 Jos Verstraten)

Eigenschappen van de serieschakeling

- **De emk**
  De totale emk van de batterij is gelijk aan de som van de emk's van de in serie geschakelde cellen. Zijn alle cellen identiek, dan volstaat het dus de celspanning te vermenigvuldigen met het aantal cellen dat in serie is opgenomen.
- **De inwendige weerstand**
  De cellen staan in serie en dus ook hun inwendige weerstanden. De totale inwendige weerstand van de batterij is gelijk aan de som van de individuele inwendige weerstanden.
- **Het regime**
  Als u identieke cellen in serie schakelt is het regime van de batterij gelijk aan het regime van één cel. Schakelt u niet-identieke cellen in serie, dan wordt het regime van de batterij gelijk aan het regime van de cel die het laagste eigen regime heeft. Hieruit blijkt dat het zeer onvoordelig is niet-identieke cellen in serie op te nemen. De grote stromen,

die cellen met een groot eigen regime kunnen leveren, kunnen toch niet geleverd worden.

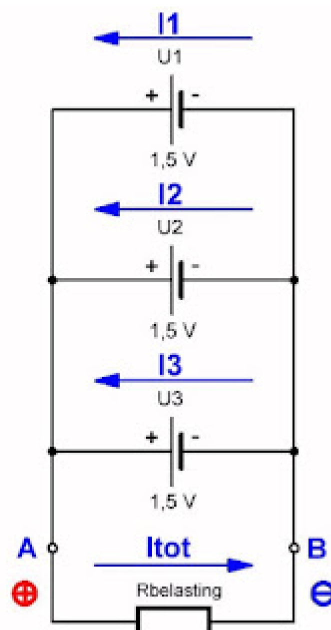
- **De capaciteit**
  De stroom I vloeit door alle cellen, zodat alle identieke cellen na dezelfde tijd uitgeput zullen raken. De capaciteit verandert dus niet bij de serie schakeling. Zet u niet-identieke cellen in serie, dan wordt de totale capaciteit bepaald door de cel die de laagste eigen capaciteit heeft.

Batterijhouders voor de serieschakeling
Vrijwel alle door elektrische cellen gevoede apparatuur maakt gebruik van de serieschakeling van identieke cellen om de benodigde voedingsspanning te verkrijgen. Dat is zo standaard, dat er hiervoor speciale onderdelen, *batterijhouders*, op de markt worden gebracht. In onderstaande foto zijn dergelijke batterijhouders voor de standaard 1,5 V type AA-cellen voorgesteld. Op deze manier kunt u de standaard voedingsspanningen van 3,0 V - 4,5 V - 6,0 V - 9,0 V - 12,0 V samenstellen.



Met handige batterijhouders kunt u de standaard 1,5 V cellen samenvoegen tot 'battery-pack's'. (© Banggood)

Parallel schakeling van cellen
Bij de parallel schakeling van cellen, voorgesteld in onderstaande figuur, moet u alle positieve polen met elkaar verbinden en alle negatieve polen met elkaar verbinden. Het is absoluut verboden cellen die een verschillende emk hebben parallel te schakelen. Hierdoor ontstaan grote circulatie-stromen in de schakeling, waardoor bepaalde cellen binnen de kortste keren volledig uitgeput raken of zelfs kunnen beschadigen!



Het parallel schakelen van identieke elektrische cellen. (© 2018 Jos Verstraten)

Eigenschappen van de parallelschakeling

De specifieke eigenschappen van de parallel geschakelde combinatie zien er als volgt uit.

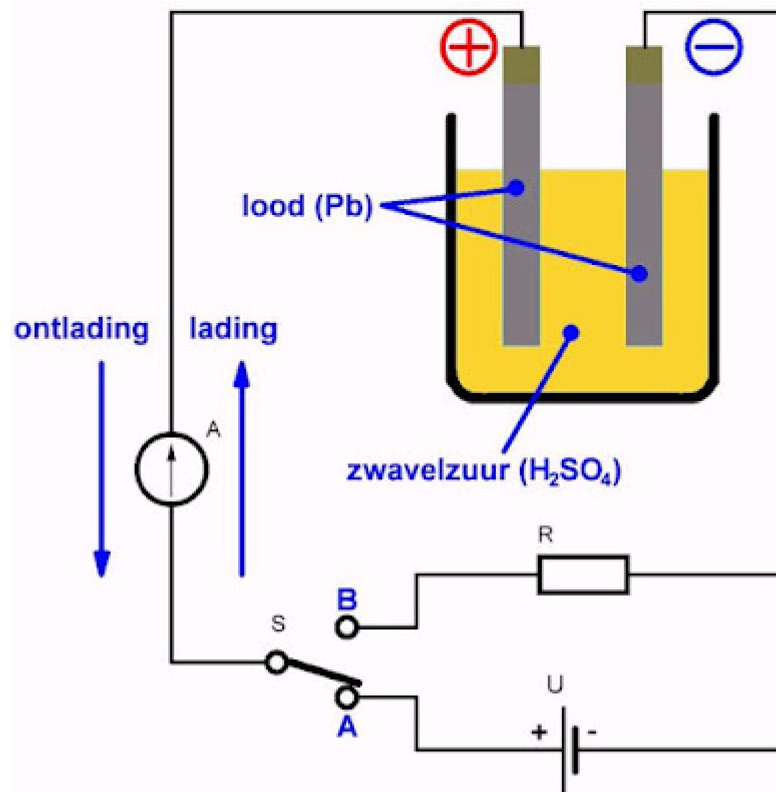
- **De emk**
  De emk van de batterij is gelijk aan de emk van de individuele cellen.
- **De inwendige weerstand**
  De totale inwendige weerstand van de batterij is gelijk aan de eigen inwendige weerstand van de cellen, gedeeld door het aantal parallel geschakelde cellen. U kunt batterijen die grote stromen moeten leveren dus het best samenstellen uit parallel geschakelde cellen.
- **Het regime**
  De individuele stromen I_1, I_2 en I_3 vormen samen de uitgangsstroom I_{tot} van de batterij. In de veronderstelling dat alle cellen dezelfde stroom I leveren, wordt de totale stroom gelijk aan het eigen regime van de cel, vermenigvuldigd met het aantal parallel geschakelde cellen. Batterijen die zijn samengesteld uit parallel geschakelde cellen kunnen dus zeer hoge stromen leveren. Deze stromen kunnen zo groot zijn dat u er zeer verstandig aan doet zekeringen in de schakeling op te nemen. Als u ongezekerde parallel geschakelde cellen per ongeluk kortsluit kan de kortsluitstroom zo groot worden dat draden gloeiend heet worden en brand ontstaat!
- **De capaciteit**
  De capaciteit van de batterij is gelijk aan de eigen capaciteit van de cellen, vermenigvuldigd met het aantal cellen.

Voor- en nadelen van de parallelschakeling
Het parallel schakelen van elektrochemische cellen heeft een heleboel voordelen. In vele opzichten vormt een dergelijke batterij een ideale spanningsbron met een zeer lage inwendige weerstand, een grote stroomleverantie en een aanvaardbare capaciteit. Het grote nadeel van de parallelschakeling is uiteraard dat de emk vrij laag is. Uit de spanningsreeks volgt immers dat de maximale emk van een elektrochemische cel theoretisch nooit meer dan ongeveer 4,5 V kan bedragen.

Het principe van accumulatoren

Wat is een accu?
Accumulatoren zijn eigenlijk verzamelaars van elektrische energie. Als u aan een accumulator elektrische energie toevoegt, wordt deze omgezet in chemische energie. Dat noemt men het opladen van de accu. Na het opladen blijft de energie in de chemische samenstelling van de accu aanwezig. Gaat u nadien de accu elektrisch belasten, dan zet de chemische energie zich weer om in elektrische energie. Dit noemt men het ontladen van de accu. In principe kan het proces van laden en ontladen eindeloos herhaald worden.

De eerste accumulator
De uitvinding van de accumulator wordt toegeschreven aan de Franse natuurkundige Planté. In 1860 deed hij een proef die wordt toegelicht aan de hand van onderstaande figuur. In een glazen bak werden twee loden elektroden opgehangen in een bad met verdund zwavelzuur. Het zal duidelijk zijn dat een dergelijke opstelling nooit een primaire elektrochemische cel kan vormen, omdat twee platen van hetzelfde metaal worden toegepast en daartussen nooit een elektrische spanning kan ontstaan.



Het experiment dat aan de basis ligt van de uitvinding van de accumulator. (© 2018 Jos Verstraten)

Wat Planté vaststelde
U kunt de twee loden platen via een ampère-meter A en een omschakelaar S aansluiten op een primaire cel U of op een weerstand R. Als u de schakelaar S in de stand A zet, kunt u vaststellen dat er een stroom uit de cel naar de opstelling vloeit. Na enige tijd wordt deze stroom steeds lager en zal tot nul afnemen. Als u vervolgens de opstelling loskoppelt van de cel door de schakelaar om te schakelen van A naar B, stelt u vast dat er weer een stroom door de kring gaat vloeien, maar nu in tegengestelde richting. Als er een stroom vloeit, dan moet er ook een spanning zijn. Nu is het zeer onwaarschijnlijk dat die spanning ontstaat in de weerstand R of in de ampèremeter A. De voor de hand liggende conclusie is dat alleen de bak met loden platen en zwavelzuur verantwoordelijk kan zijn voor het ontstaan van een spanning in de kring. U stelt vast dat de stroom na een tijdje kleiner wordt en naar nul afneemt.

Conclusies van Planté
Planté was in staat de volgende conclusies te trekken:

- Blijkbaar is een bak gevuld met verdund zwavelzuur waarin twee loden platen hangen in staat elektriciteit te 'bewaren'. De constructie lijkt dus een beetje op een Leidsche fles (condensator), die dat ook kan.
- Die elektriciteit blijft echter zeer lang in de bak opgeslagen. Dit was dus een groot verschil met de Leidsche fles, waaruit de opgeslagen elektriciteit zeer snel weer verdwenen was.
- De opgeslagen elektriciteit uit zich doordat er tussen de beide loden platen een spanning gemeten kan worden.
- De opgeslagen elektriciteit kan op ieder gewenst moment weer nuttig gebruikt worden door de loden platen te verbinden met een verbruiker.
- Het proces kan vele malen herhaald worden.

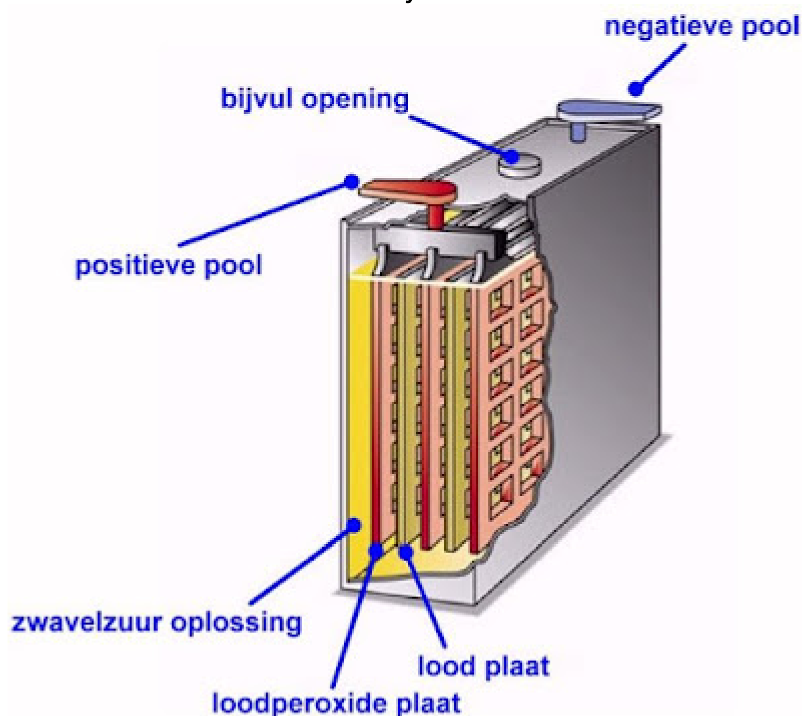
Een geweldige uitvinding met praktische beperkingen
In principe had Planté dus een geweldige uitvinding gedaan. Helaas kon men er in die tijd heel weinig mee aanvangen. Het heeft immers geen enkele zin om de elektriciteit, die door een primaire elektrochemische cel wordt gegenereerd, via deze omslachtige weg

beschikbaar te stellen. Had men ergens elektriciteit nodig, dan kon men veel beter rechtstreeks een primaire cel, zoals een Volta-zuil, maken. Een accumulator laden door middel van elektrochemische cellen is een energie-omzetting die bijzonder weinig nut heeft. Eerst toen, veel later, uitvinders zoals Siemens en Gramme dynamo's hadden uitgevonden, kreeg de ontdekking van Planté echt een heel groot praktisch nut.

De moderne loodaccu

Honderdvijftig jaar technologische verfijningen

Het is ongelooflijk, maar de moderne loodaccu werkt nog steeds volgens hetzelfde principe als de allereerste uitvoering van Planté. Meer dan honderdvijftig jaar technologie heeft natuurlijk wél de nodige verfijningen aangebracht. Zo zal een cel van een moderne accu nooit meer bestaan uit twee ordinaire platen lood. Er wordt gebruik gemaakt van een sandwich-constructie, zie onderstaande figuur, opgebouwd uit vele platen lood die om en om parallel worden geschakeld. Op deze manier wordt het werkzame oppervlak van beide elektroden vergroot, zonder dat dit ten koste gaat van de afmetingen van de cel. Bovendien wordt geen zuiver lood gebruikt. De platen zijn vervaardigd van een lood/antimoon-legering, die veel beter bestand is tegen de inwerking van zwavelzuur. Een reeks platen (de negatieve pool) wordt voorzien van een laag zeer fijn verdeeld zuiver lood Pb, de andere reeks (de positieve pool) wordt bedekt met een dunne laag loodperoxide PbO_2. Dank zij deze constructie neemt de levensduur en het rendement van de batterij toe.



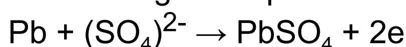
De samenstelling van de cel van een moderne loodaccu. (© www.aljevragen.nl)

De energie uitwisseling

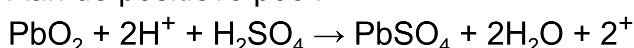
De elektrische energie ontstaat door het omzetten van het Pb en het PbO_2 in loodsulfaat $PbSO_4$, dit natuurlijk onder invloed van de elektrolytische dissociatie van het zwavelzuur H_2SO_4.

Tijdens het ontladen van de loodaccu gebeurt het volgende.

Aan de negatieve pool:


$Pb + (SO_4)^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e$

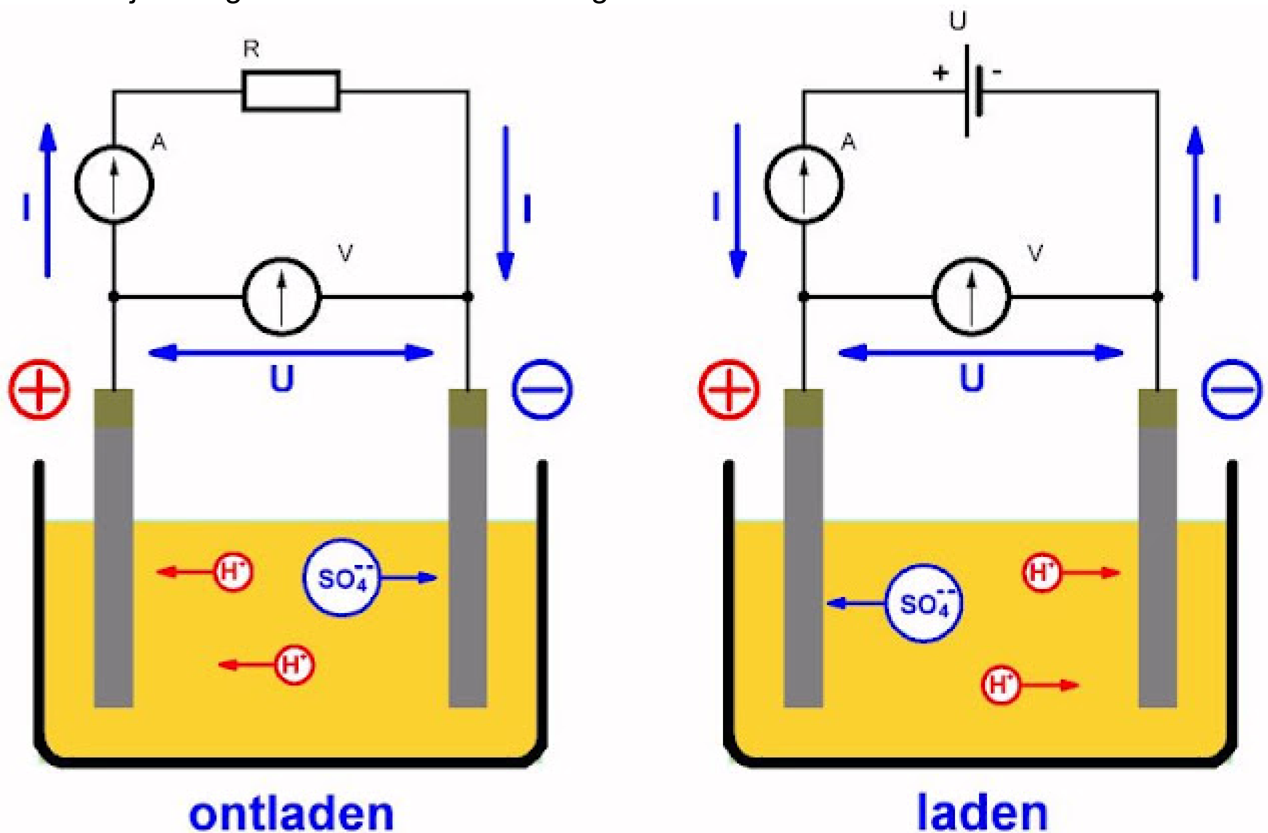
Aan de positieve pool:


$PbO_2 + 2H^+ + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O + 2^+$

Er ontstaat dus op beide platen een afzetting van loodsulfaat $PbSO_4$.

Bij het laden van de accu gebeurt het tegenovergestelde. Het op beide platen gevormde

loodsulfaat wordt weer omgezet in enerzijds lood en anderzijds loodperoxide. Het zijn dus de gedissocieerde ionen van het zwavelzuur H^+ en $(SO_4)^{2-}$ die zorgen voor het elektronentransport door de vloeistof, zowel bij laden als bij ontladen. Dit verschijnsel wordt overzichtelijk voorgesteld in onderstaande figuur.



Het ionentransport door de vloeistof bij het laden (rechts) en ontladen (links) van een lood accu. (© 2018 Jos Verstraten)

De zuurgraad
De zuurgraad, ofwel de concentratie van zwavelzuur in een loodaccu, is een belangrijke eigenschap omdat deze parameter een indicatie geeft over de laadtoestand van de accu. Uit de chemische formules blijkt dat gedurende het ontladen het zwavelzuur wordt omgezet in zwavelsulfaat.
Hoe meer de accu ontladen wordt, hoe lager de concentratie van het zwavelzuur in de oplossing. De zuurgraad gaat dus dalen naarmate een accu meer ontladen raakt. Er zijn kleine apparaatjes in de handel, zie onderstaande figuur, waarmee u de zuurgraad van een loodaccu op een eenvoudige manier kunt meten. Als u veel met accu's werkt, bijvoorbeeld voor de stroomvoorziening van uw boot of camper, dan adviseren wij u zo'n metertje, areometer genoemd, aan te schaffen. De zuurgraad geeft namelijk een veel betere indicatie van de toestand van de accu dan een eenvoudige klemspanningsmeting.

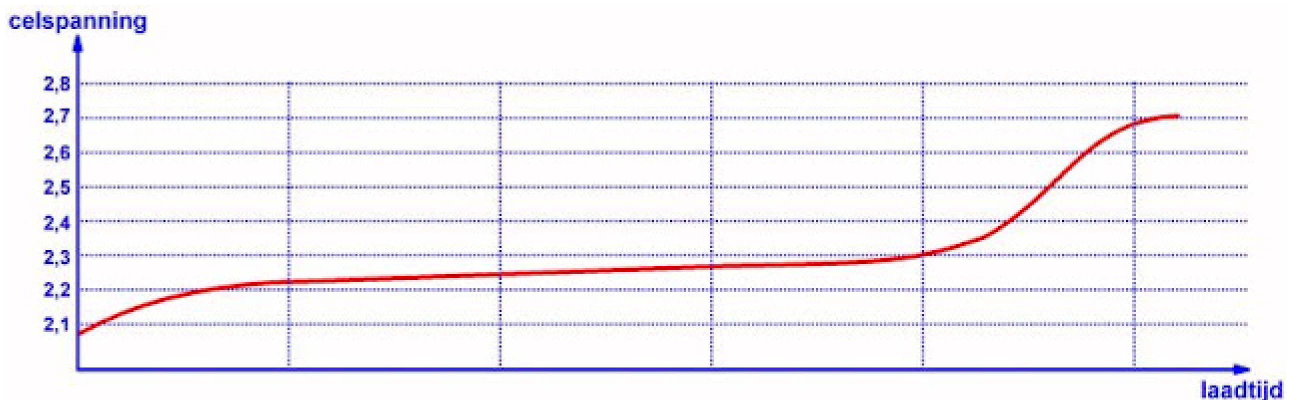


Een zuurmeter of areometer, waarmee u de laadtoestand van een loodaccu kunt controleren. (© www.gerstaecker.nl)

De areometer
Een areometer is niets anders dan een metertje, waarmee u het soortelijk gewicht van een vloeistof kunt meten. Bij een volledig ontladen accu bedraagt het soortelijk gewicht van de zwavelzuur oplossing 1,14 g/cm^3. Deze waarde stijgt tot 1,28 g/cm^3 als de accu volledig geladen is.

Het laden en ontladen van een loodaccu

De laadcurve
Loodaccumulatoren worden gekenmerkt door een heleboel eigenschappen, waarvan de laad- en ontlaadcurves de belangrijksten zijn. De laadcurve geeft aan hoe de klemspanning van een cel stijgt in functie van de laadtijd. Bij een loodaccu heeft de laadcurve het typisch verloop dat in onderstaande figuur is getekend. Een volledig ontladen cel van een loodaccu heeft een klemspanning van 2,1 V. Bij het laden van de accu stijgt de celspanning vrij snel tot 2,2 V en gaat nadien zeer langzaam oplopen tot 2,3 V. Nadien gaat de spanning in snel tempo oplopen tot 2,7 V, waarbij u opmerkt dat er een grote gasontwikkeling in de cel optreedt en het elektrolyt niet meer helder is, maar melkachtig. Een klemspanning van 2,7 V is de einde-laad spanning. Verder laden heeft geen enkele zin en is zelfs zeer schadelijk voor de levensduur van de cel.

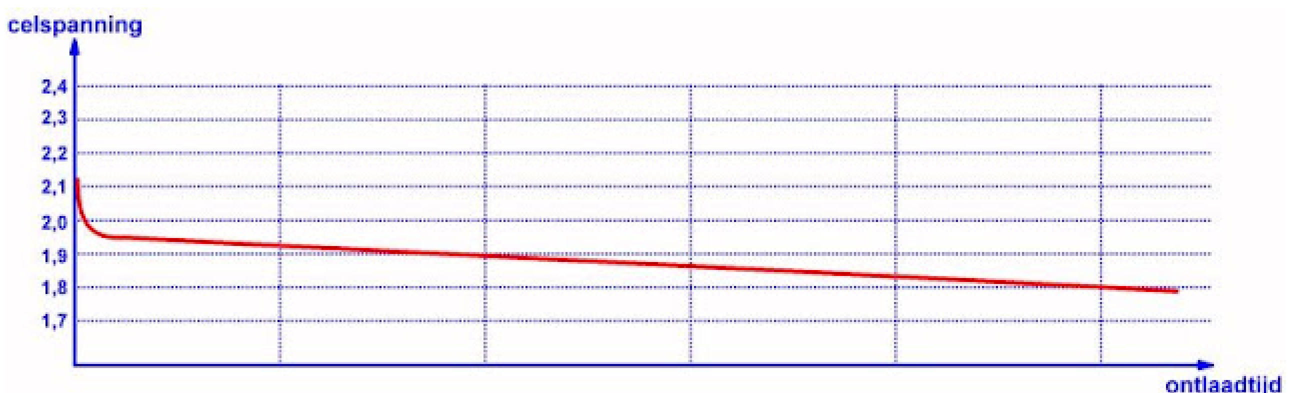


De laadcurve van de cel van een loodaccu. (© 2018 Jos Verstraten)

De verschijnselen bij volle lading
De karakteristieke verschijnselen bij het bereiken van de volle lading zijn:

- De klemspanning van een cel bereikt de waarde 2,7 V en zal op deze waarde stabiliseren.
- De positieve platen krijgen een kastanje-achtige kleur.
- De negatieve platen zijn grijs.
- Er ontstaat overvloedige ontwikkeling van waterstofgas.
- Het elektrolyt krijgt een melkachtige kleur.
- De dichtheid van het elektrolyt is gestegen tot 1,28 g/cm^3.

Het ontladen van een loodaccu
Op het moment dat de laadstroom wordt uitgeschakeld, zal de einde-laad spanning van 2,7 V zeer snel terug vallen tot ongeveer 2,1 V. Als de cel van de accu belast wordt zal de celspanning heel snel gaan dalen tot 1,9 V. Daarna daalt de spanning heel geleidelijk tot 1,8 V. Dit noemt men de einde-ontlaad spanning van de cel. Verder ontladen heeft dan geen zin en is zelfs gevaarlijk voor de levensduur van de cel. Deze gegevens kunnen worden samengevat tot de ontlaadcurve, getekend in onderstaande figuur.



De ontlaadcurve van de cel van een loodaccu. (© 2018 Jos Verstraten)

Karakteristieken van een accumulator

Inleiding

Net zoals een primaire cel, heeft ook een secundaire cel bepaalde karakteristieken. Deze zijn uiteraard vergelijkbaar met deze van de primaire cel, maar er zijn toch ook enige verschillen.

De emk

Dit is natuurlijk weer de klemspanning die u over de twee polen van een cel kunt meten. Voor loodcellen bedraagt deze emk 2,7 V bij volledige lading en 1,8 V bij volledige ontlading. De waarde van de emk is volledig onafhankelijk van de grootte van de cel.

De inwendige weerstand

De inwendige weerstand van secundaire cellen is zeer laag. Natuurlijk is de waarde van de inwendige weerstand in sterke mate afhankelijk van het oppervlak van de platen. Een typische loodaccu heeft een inwendige weerstand van slechts 10 mΩ! Het zal dus wel zonder meer duidelijk zijn dat het kortsluiten van een volledig geladen accu een zeer grote kortsluitstroom tot gevolg heeft, die zelfs vrij dikke koperdraden onmiddellijk tot gloeien brengt!

Het regime

Het regime is de maximale waarde van de laad- en de ontlaadstromen. Voor het laden wordt als vuistregel een maximale stroom van 1 A gehanteerd per kg lood. Voor het ontladen geldt de dubbele waarde. Er is een andere redenering die uitgaat van de capaciteit (zie volgend punt). Men stelt dan de maximale laad- en ontlaadstromen gelijk zijn aan een/tiende van de capaciteit. Een loodaccu met een capaciteit van 48 Ah kunt u dus laden en ontladen met een stroom van 4,8 A. Overschrijden van deze waarde gedurende een lange tijd heeft het kromtrekken van de elektroden tot gevolg.

De capaciteit

De capaciteit is de hoeveelheid elektriciteit, uitgedrukt in ampère-uur, die een volledig geladen accumulator kan leveren van het ogenblik dat de ontlading start tot het moment dat de celspanning gedaald is tot 1,8 V. De capaciteit is het product van de ontlaadstroom en het aantal ontlaaduren. U kunt een accu met een capaciteit van 500 Ah dus maximaal gedurende 10 uur ontladen met een stroom van 50 A. De capaciteit is afhankelijk van de hoeveelheid actief plaatmateriaal in de accu, dus in feite van het oppervlak van de platen, maar ook van de zuurgraad van het elektrolyt.

Het rendement

Het rendement is de verhouding tussen de opgenomen energie gedurende de lading en de afgegeven energie gedurende de ontlading. Uiteraard wordt er meer energie opgenomen dan afgegeven, zodat het rendement in ieder geval een getal moet zijn dat lager is dan 1. Accumulatoren kunnen echter een erg hoog rendement hebben, waarden tussen 0,85 en 0,95 zijn geen uitzondering. Ware het niet dat de meeste accumulatoren chemische stoffen gebruiken die niet erg milieuvriendelijk zijn, dan zouden deze apparaten ideale energiereservoirs zijn voor zonnecellen.

Het principe van elektrolyse

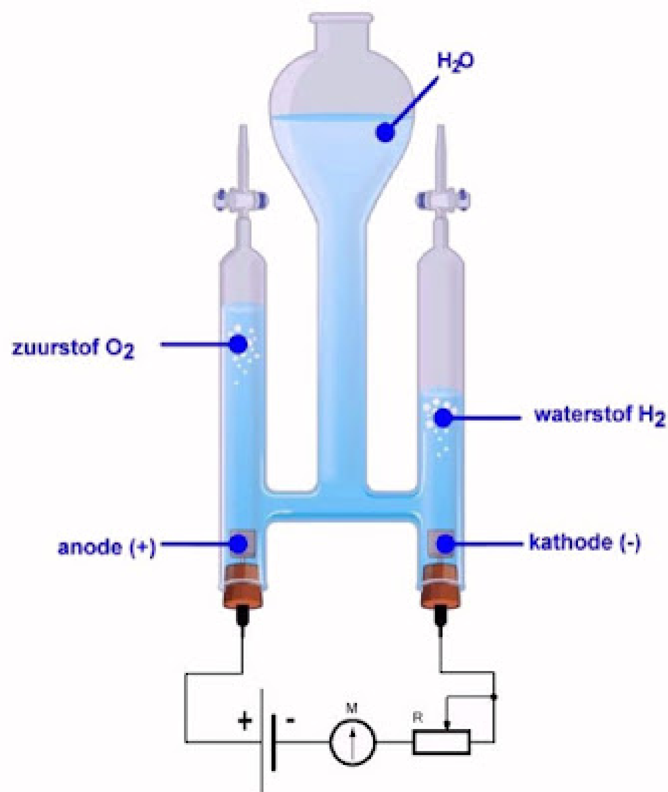
Ontleding van stoffen

Zoals u weet bestaan alle stoffen uit moleculen. Dit zijn de kleinste bouwstenen van een stof, die nog alle eigenschappen van die stof hebben. Een molecuul keukenzout is dus een uiterst klein korreltje zout, dat nog als dusdanig herkenbaar is. Moleculen bestaan op hun beurt weer

uit atomen. Het is de samenstelling van de atomen in een molecuul, die een bepaalde stof zijn specifieke eigenschappen geeft. Een molecuul water bestaat uit twee atomen waterstof en een atoom zuurstof en wordt chemisch dan ook geschreven als H_20. Een molecuul keukenzout bestaat uit een atoom natrium en een atoom chloor en gaat door het leven met de formule NaCl.

Ontleden van stoffen met elektrolyse
Dank zij de elektrolyse kunt u chemische stoffen ontleden in hun atomen. Deze atomen kunt u bijvoorbeeld op het oppervlak van een voorwerp laten neerslaan, waardoor dat voorwerp bedekt wordt met een uiterst dun laagje van die atomen. Op die manier kunt u bijvoorbeeld een koperen waterleidingskraan een mooi glanzend uiterlijk geven.

De ontdekking van de elektrolyse
Er zijn verschillende geleerden, zoals Volta, Davy en Faraday, die experimenten op het gebied van elektrolyse hebben uitgevoerd. De Duitse fysicus Hofmann was echter de eerste die serieuze, analytisch verantwoorde experimenten uitvoerde op het gebied van de elektrolyse. Hij bouwde een apparaat, dat *'Voltameter'* werd genoemd en er uit zag zoals voorgesteld in onderstaande figuur. Het glazen apparaat bestaat uit drie buizen die met elkaar in verbinding staan. De middelste buis is het voorraadvat, waarlangs de te onderzoeken oplossing wordt aangevoerd. De linker en rechter buizen hebben aan de onderzijde kleine elektroden van platina, waartussen een gelijkspanning wordt aangesloten. Beide buizen zijn voorzien van een kraantje, zodat u de gassen die eventueel geproduceerd worden kunt aftappen.



De Voltameter van Hofmann, die gebruikt werd voor het experimenteren met het verschijnsel elektrolyse. (© Wikimedia Commons)

Elektrolyse van water
Het experiment van Hofmann is klassiek geworden in de natuurkunde en u kunt het gemakkelijk herhalen. Bij dit experiment vult u de opstelling volledig met gedestilleerd water, waaraan u een paar druppeltjes zuur hebt toegevoerd om er zeker van te zijn dat de vloeistof een bepaalde mate van elektrische geleidbaarheid gaat vertonen. U draait de twee kraantjes open en u giet via de middelste buis zoveel aangezuurd water in het apparaat tot het water uit beide kraantjes spuit. Nadien sluit u de kraantjes. Op deze manier bent u er zeker van dat er alleen water in het apparaat zit en alle gassen verdreven zijn. Vervolgens sluit u een batterij,

die in serie staat met een ampèremeter en een regelbare weerstand, aan tussen de twee elektroden. Na het sluiten van de stroomkring merk u op dat er een stroom door het apparaat gaat lopen en dat er aan beide elektroden kleine gasbelletjes ontstaan. Deze belletjes stijgen uiteraard op in de twee buitenste glazen buizen. De twee buitenste buizen worden met gas gevuld, dat het aangezuurde water terug drukt naar de middelste kolom. U merkt op dat in de buis die verbonden is met de negatieve pool van de batterij exact twee keer zo veel gas ontstaat dan in de linker kolom. Na enige tijd is er in beide buizen zoveel gas gevormd dat u dit via de kraantjes kunt aftappen. U ontdekt dat aan de negatieve pool zuiver waterstof gas ontstaat en aan de positieve pool zuiver zuurstof gas en wel in de verhouding 2/1.

Conclusie

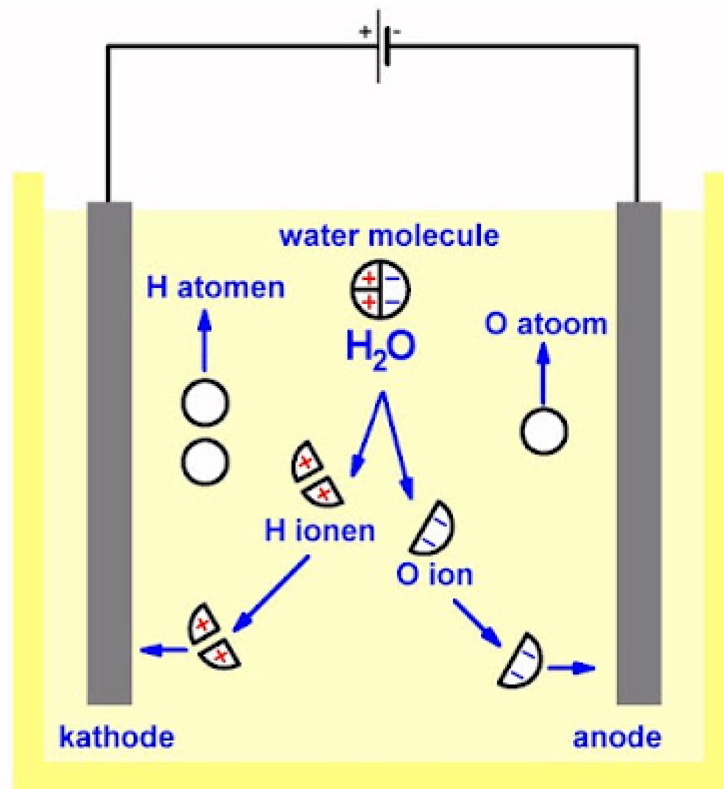
U kunt besluiten dat de twee gassen afkomstig moeten zijn van het water in de buis. Water bestaat dus uit zuurstof en waterstof. De vraag blijft natuurlijk over of er nog andere chemische elementen in water zitten. Die vraag kun u, als u veel geduld hebt, met het apparaat van Hofmann beantwoorden. Als u de opstelling dagen lang onder spanning laat staan en u laat de gevormde gassen regelmatig ontsnappen, dan zult u vaststellen dat er steeds minder water achterblijft en dat op het laatst zelfs alle water is omgezet in gas. Blijkbaar zit er twee keer zoveel waterstof dan zuurstof in water, waardoor u kunt besluiten dat de samenstelling van water niets meer of minder dan H_2O moet zijn.

De eerste chemische analysator

Het apparaat dat door Hofmann was geconstrueerd baarde nogal wat opzien in de wetenschappelijke wereld van die dagen. Het was immers het eerste apparaat waarmee men via een omweg diep in de materie kon kijken en de voor het menselijke oog absoluut onwaarneembare moleculaire microscopische wereld kon exploreren.

Verklaring van de werking

De verklaring van de experimenten van Hofmann is voor de moderne wetenschap natuurlijk gemakkelijk te geven. Uiteraard berust ook dit verschijnsel volledig op de elektrolytische dissociatie. Een watermolecuul kan blijkbaar gemakkelijk dissociëren in een positief geladen H^+ ion en een negatief geladen OH^- ion. Zolang de vloeistof niet aan een elektrisch veld wordt onderworpen zwerven deze ionen rond, binden zich tot watermoleculen, dissociëren weer tot ionen, etc. De toestand van water is een beetje te vergelijken met deze van een metaal, waar vrije elektronen van atoom tot atoom kunnen zwerven en een spoor van positieve ionen achterlaten. Zet u het water echter onder spanning, dan zullen de positieve H^+ ionen onmiddellijk worden aangetrokken door de negatieve elektrode en de negatieve OH^- ionen door de positieve pool, zie onderstaande figuur.



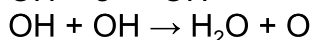
Een watermolecuul H_2O splitst zich in twee ionen, die door de onder spanning staande elektroden worden aangetrokken. (© 2018 Jos Verstraten)

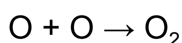
De H^+ ionen nemen elektronen over van de negatieve pool waar immers een overschot aan elektronen heerst en vormen waterstof gas:


$H^+ + e \rightarrow H$

De OH^- ionen geven elektronen af aan de positieve plaat, waar een tekort aan elektronen heerst:


$OH^- - e \rightarrow OH$


$OH + OH \rightarrow H_2O + O$


$O + O \rightarrow O_2$

De OH-combinatie is niet stabiel en op zoek naar partners. Uiteindelijk combineren twee OH-groepen zich tot één watermolecuul H_2O en één vrij zuurstof atoom O. Ook dit atoom is niet stabiel en verbindt zich bij de eerste de beste mogelijkheid met een ander zuurstof atoom tot een zuurstof molecuul O_2.

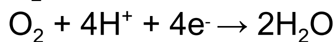
Toepassingen van elektrolyse

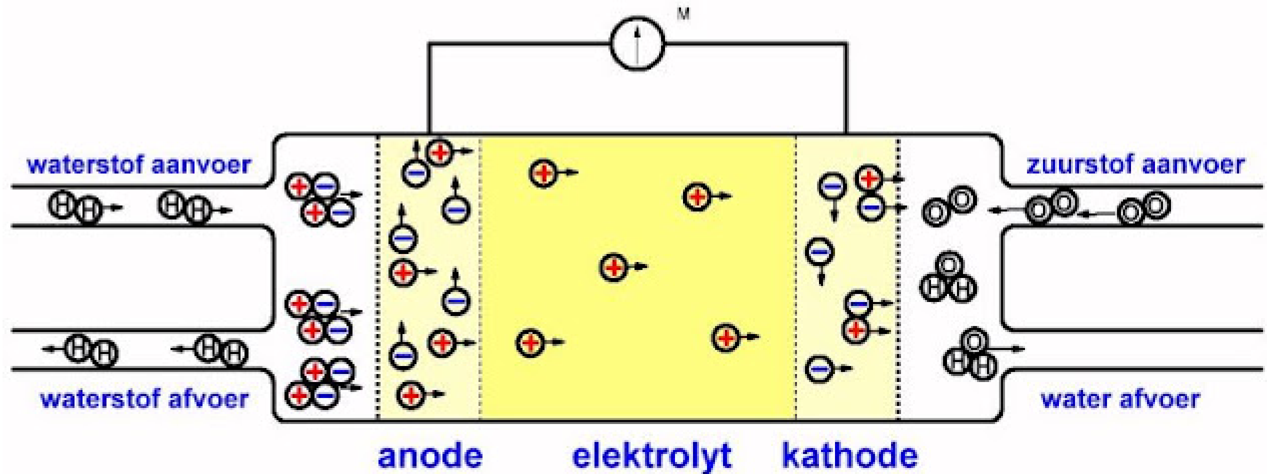
Winnen van metalen uit hun ertsen
In de industrie wordt elektrolyse toegepast om metalen te winnen uit hun mineralen en om die metalen te zuiveren. Een voorbeeld is de productie van aluminium uit bauxiet-erts. Men zet bauxiet eerst om in aluminiumoxide (Bayer-proces) en produceert daaruit door elektrolyse van het gesmolten oxide het zuiver metaal aluminium (Hall-Héroult-proces). Daarvoor is echter helaas heel veel elektrische energie noodzakelijk, zelfs zoveel dat dergelijke fabrieken het liefst in de buurt van een elektriciteitscentrale worden gebouwd.

Brandstofcellen
Ook brandstofcellen werken dank zij het principe van elektrolyse. Waterstof gas wordt naar de anode van de cel geblazen. Aan de kathode wordt de zuurstof uit de lucht toegevoerd. In de cel worden deze twee stoffen door een membraan gescheiden. De waterstof moleculen (H_2) worden aan de anode gesplitst in twee H^+ ionen en twee elektronen (e^-). De elektronen stromen extern via een belasting naar de kathode. Met deze stroom kunt u iets aandrijven,

bijvoorbeeld een motor. De waterstof ionen stromen door het elektrolyt naar de kathode. De ionen en de elektronen komen bij de kathode weer samen en reageren daar met de zuurstof (O_2). Hierbij ontstaat zuiver water (H_2O). De reacties aan de anode en de kathode kunt u als volg samenvatten:


$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$


$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$



Het principe van een waterstof brandstofcel. (© 2018 Jos Verstraten)

Het principe van galvanisatie

Elektrolytische dissociatie

Ook het principe van galvanisatie berust natuurlijk op de elektrolytische dissociatie. U kunt bepaalde elektrolyten in een bad dissociëren door er twee elektroden in op te hangen die aangesloten worden op een gelijkspanning. De ene elektrode is het voorwerp dat gegalvaniseerd moet worden, de andere elektrode bestaat uit het metaal waarmee u het voorwerp wilt bedekken. Negatieve ionen gaan naar de positieve plaat, positieve ionen naar de negatieve plaat. Op de platen verbinden de ionen zich met elektronen en vormen weer atomen. Deze atomen gaan bindingen aan, waardoor dunne laagjes goud, zilver, tin, etc. op een van de elektroden worden neergeslagen.

Indeling

Het algemene begrip galvanotechniek wordt in de praktijk ingedeeld in:

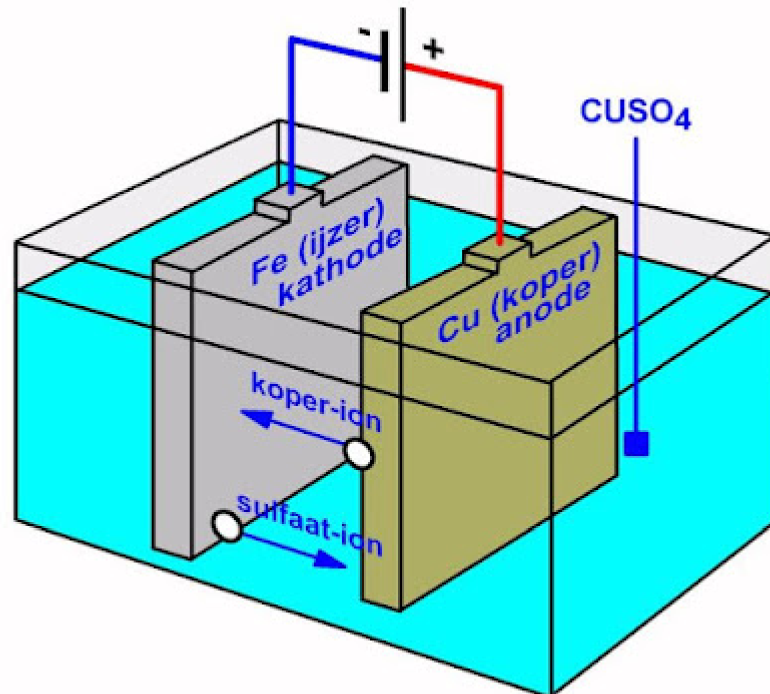
- **Galvanostegie:**
  Hierbij is het de bedoeling zeer dunne laagjes (50 μm tot 100 μm) van een edel metaal neer te slaan op een minder edel metaal.
- **Galvanoplastiek:**
  Bij deze techniek worden dikkere lagen metaal (van millimeters tot zelfs centimeters) neergeslagen op een voorwerp, om zodoende een mal te maken waarmee men dit voorwerp kan kopiëren.
- **Eloxeren:**
  Een speciale techniek die alleen bij aluminium wordt toegepast om het aluminium betere oppervlakte-eigenschappen te geven.

Galvanostegie

Een voorbeeld: het verkoperen van een ijzeren voorwerp

Aan de hand van onderstaande figuur wordt een voorbeeld van deze techniek behandeld,

namelijk het bedekken van een voorwerp uit ijzer met een dun laagje koper. In principe kunt u dat thuis ook doen, er komen weinig chemicaliën aan te pas. U maakt een bad bestaande uit gedestilleerd water waarin u kopersulfaat $CuSO_4$ oplost. Vervolgens moet u het ijzeren voorwerp uiterst zorgvuldig schoonmaken en ieder vetvlekje er op verwijderen. U hangt het voorwerp in het bad en via een draad verbindt u het met de negatieve pool van een regelbare gelijkspanningsbron. Als tweede elektrode hangt u een plaat koper in het bad en verbindt u deze met de positieve pool.



Het principe van galvanostegie. (© 2018 Jos Verstraten)

Het verloop van het proces
U schakelt vervolgens de spanningsbron in en stelt deze in op een dusdanige spanning dat er een kleine stroom door het bad vloeit. Door de elektrolytische dissociatie ontbindt het kopersulfaat in positieve koper ionen Cu^{++} en negatieve sulfaat ionen $S04^{--}$. Onder invloed van het elektrisch veld gaan de positieve ionen naar het ijzeren voorwerp migreren en de negatieve naar de koperplaat. De koper ionen nemen uit het ijzer overbodige elektronen op, waardoor de ionen worden omgezet in volwaardige koperatomen. Deze atomen slaan neer op het ijzer, waardoor het ijzeren voorwerp langzaam maar zeker wordt bedekt door een zeer hecht, maar uiterst dun koperlaagje. De sulfaat ionen geven hun negatieve lading af aan de koperen plaat, waardoor uiteindelijk weer kopersulfaat ontstaat.

Voorwaarden
Het is niet zo dat iedere combinatie van geleidende materialen met ieder mogelijk elektrolyt bruikbaar is om bijvoorbeeld goud neer te slaan. Hiervoor hebt u in ieder geval een gouden elektrode nodig als positieve elektrode en zeer bepaalde goud bevattende chemische zouten, die erg duur zijn.

De wetten van Faraday

De elektrochemische wetten van Faraday
Galvaniseren is geen nieuwe ontdekking. In de tijd dat de elektriciteitsleer echt tot bloei kwam was dit verschijnsel al bekend. Het zal wel duidelijk zijn dat het publiek in die tijd zeer onder de indruk was van dit soort aan tovenarij grenzende gebeurtenissen. Het verschijnsel galvanisatie werd dan ook uitvoerig bestudeerd omdat zelfs aan het einde van de negentiende eeuw het middeleeuws geloof dat goud goedkoop gemaakt kon worden niet helemaal verdwenen was. Lukte het niet met de alchemistische middelen van de

middeleeuwen, dan kon het misschien met de nieuwe verschijnselen die met elektriciteit te maken hadden! Een man als Faraday heeft uitvoerige experimenten uitgevoerd rond het thema galvanisatie, met als gevolg dat er een paar belangrijke wetmatigheden werden ontdekt, die door het leven gaan als *'de elektrochemische wetten van Faraday'*.

Eerste wet van Faraday
De hoeveelheid neergeslagen stof is alleen afhankelijk van de stroomsterkte die door het bad vloeit en van de tijd die de bewerking duurt. Het elektrochemisch equivalent ***g*** van een stof is het gewicht van deze stof die in een galvanisch bad per seconde wordt neergeslagen bij een stroomsterkte van 1 A. Een stroomsterkte van 1 A die gedurende één seconde vloeit komt overeen met een elektrische lading van 1 Q. U kunt dus ook stellen dat ***g*** de hoeveelheid metaal is die per coulomb wordt neergeslagen.

Tweede wet van Faraday
De hoeveelheid neergeslagen stof G kan gegeven worden door de formule:
$G = g \cdot I \cdot t$
In de tabel van onderstaande figuur is het elektrochemisch equivalent van enige stoffen gegeven. Hieruit blijkt dat een stroom van 1 A per seconde (= 1 Q) 0,32938 mg zuiver koper op een elektrode kan neerslaan.

METAAL	*g* (in mg/C)
Aluminium	0,09316
Chroom	0,17965
IJzer	0,28933
Nikkel	0,30409
Cobalt	0,30539
Koper	0,32938
Zink	0,33876
Platina	0,50578
Tin	0,61503
Goud	0,68117
Zilver	1,11793

De elektrochemische equivalenten van enige vaak bij galvanisatie toegepaste metalen. (© 2018 Jos Verstraten)

Galvanoplastiek

Kopieën maken van kleine voorwerpen
Stel dat een museum een zeer zeldzaam archeologisch beeldje heeft en er kopieën gemaakt moeten worden voor andere musea en universiteiten. Natuurlijk bestaan er verschillende moderne methoden om een dergelijk probleem op te lossen, bijvoorbeeld 3D-printing. Eén van de oude maar vertrouwde manieren is echter de galvanoplastiek. Het beeldje wordt voor de helft bespoten met een dunne laag grafiet: in alcohol opgeloste zeer fijn verpoederde zuivere koolstof.
Hierdoor ontstaat op het beeldje een zeer dunne laag van een elektrisch geleidende stof. Het

beeldje wordt nu in een elektrolytisch bad gehangen als negatieve elektrode. Als positieve elektrode wordt een koperen plaat gebruikt, als elektrolyt kopersulfaat. Na het inschakelen van de stroom zal het reeds beschreven proces plaatsvinden, waardoor het grafiet op het beeldje langzaam bedekt wordt met een laagje koper. Als men maar lang genoeg galvaniseert, wordt de koperen laag zo dik als men wil. Als de laag is aangegroeid tot 1 à 2 mm haalt men het beeldje uit het bad en verwijderd de koperen halve mal. Men herhaalt het proces nu, waarbij de tweede helft van het beeldje wordt behandeld. Men krijgt dus twee zeer nauwkeurig gevormde, stevige koperen mallen, die men kan gebruiken om zoveel exemplaren van het beeldje te gieten als men nodig heeft.

Eloxeren

Een oppervlaktebehandeling voor aluminium
Eloxeren is een specifieke toepassing van de galvanostegie, waarmee men het zachte, kwetsbare oppervlak van aluminium kan verstevigen. Men brengt een aluminium werkstuk, bijvoorbeeld een raam, als positieve elektrode in een galvanisch bad aan. Als negatieve elektrode wordt een plaat lood gebruikt, als elektrolyt verdund zwavelzuur. Door de elektrolytische dissociatie ontstaat aan de positieve elektrode zuivere zuurstof. Deze bindt zich onmiddellijk met het aluminium, waarbij zeer zuiver aluminiumoxide wordt gevormd. Het zal duidelijk zijn dat dit proces in alle hoeken en gaten van het aluminium werkstuk plaats vindt, zodat het aluminium met een egale laag oxide wordt bedekt. Aluminiumoxide heeft enige zeer gunstige eigenschappen. Het is zeer hard, zodat het zachte aluminium afdoende wordt beschermd tegen mechanische beschadigingen. Bovendien is aluminiumoxide uitstekend bestand tegen allerlei externe invloeden, zoals koude, hitte, regen, UV-straling, etc. Tot slot kan aluminiumoxide heel gemakkelijk ingekleurd worden, waardoor het eloxeren toelaat zeer specifiek gekleurde aluminium ramen op de markt te brengen.

Electroplater

Lage spanningen, flinke stromen
Het zélf verkoperen en vernikkelen van allerhande kleine metalen voorwerpen kan een leuke hobby zijn. U hebt er niet erg veel spullen voor nodig:

- Een gegoten glazen bak, dus zonder metalen randverbindingen.
- Een paar platen van diverse metalen, zoals koper en nikkel.
- Een paar zouten, zoals kopersulfaat ($CuSO_4$) en nikkelsulfaat ($NiSo_4$).
- Een regelbare gelijkspanningsvoeding.

Voor het galvaniseren hebt u een vrij lage gelijkspanning maar een vrij grote stroom nodig. Diverse fabrikanten hebben voor deze toepassing speciale voedingen ontwikkeld, die door het leven gaan onder de naam *'electroplater'*. In onderstaande figuur is zo'n voeding voorgesteld, die u voor ongeveer € 40,00 kunt bestellen bij Aliexpress. Het apparaat levert een gelijkspanning van 0 V tot 15 V bij een instelbare stroom van 0 A tot 10 A. Ook een 12 V acculader, waarvan u de stroom kunt instellen, is voor dit doel bruikbaar.



Een electroplater levert de spanning en stroom die u nodig hebt voor het zélf verkoperen of vernikkelen. (© Aliexpress)